

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
FÜÜSIKA INSTITUUT

Anu Saarva

Titaandioksiidi nanoosakeste puhastamine

Bakalaureusetöö

Juhendajad: Urmas Joost

Meeri Visnapuu

Vambola Kisand

Tartu 2013

# SISUKORD

1	SISSEJUHATUS.....	3
2	KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
2.1	Oksiidi pinnakiht.....	4
2.2	Vurkatmine .....	4
2.3	Erinevad puhastamise meetodid.....	5
2.3.1	Kuumutamine.....	5
2.3.2	Pesemine ultrahelivannis.....	6
2.3.3	UV-ga kiiritamine.....	6
2.4	Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) .....	9
3	APARATUUR .....	11
3.1	Elektronspektromeeter Scienta SES 100 .....	11
3.2	Kaheanoodiline röntgentoru XR3E2.....	12
4	EKSPERIMENTAALNE OSA.....	12
4.1	Katseobjektide valmistamine .....	12
4.1.1	Seeria 1.....	13
4.1.2	Seeria 2.....	14
4.2	Fotoelektronspektrite mõõtmine .....	14
4.3	Fotoelektronspektrite töötlemine .....	15
5	ANDMETE ANALÜÜS .....	16
5.1	Kilede paksused .....	16
5.2	Süsiniku sisaldus.....	17
5.2.1	Kuumutatud ja ultrahelivannis pestud objektid .....	17
5.2.2	UV-ga kiiritatud objektid .....	21
5.3	Väävli sisaldus .....	23
5.3.1	Kuumutatud ning ultrahelivannis pestud objektid .....	23
5.3.2	UV-ga kiiritatud objektid .....	24
6	KOKKUVÕTE.....	26
7	SUMMARY .....	27
	Cleaning methods for titanium dioxide.....	27
8	KASUTATUD KIRJANDUS.....	28
9	LISAD.....	30

# 1 SISSEJUHATUS

Käesolevas töös on sool-geel meetodil valmistatud titaandioksiidi nanoosakestest tehtud vurrkatmismetodil kaks seeriat  $\text{TiO}_2$  kilesid. Esimese seeria katseobjekte kuumutati temperatuuridel 100 – 500 °C ning seejärel pesti neist pooled ultrahelivannis. Teise seeria objekte kiiritati UV kiirgusega 5-60 minutit. Töö eesmärgiks on välja selgitada, kuidas nanoosakeste sünteesi käigus osakeste pinnale jäänud orgaanilised ühendid eemaldada, et neid osakesi oleks võimalik rakendustes paremini kasutada. Selleks selgitatakse välja, kui palju orgaanilistest lisanditest lahkub kuumutamise käigus, kas ja kuidas on võimalik osakesi puhastada lisaks pesemisega, ning kas oleks võimalik kasutada ära  $\text{TiO}_2$  fotokatalüütilisi omadusi sünteesitud osakeste puhastamiseks, kiiritades neid UV kiirgusega. Selleks on uuritud nanoosakestest valmistatud kilesid röntgenfotoelektronspektroskoopiat (XPS – *x-ray photoelectron spectroscopy*) kasutades. Kuna XPS on väga pinnatundlik meetod, sobib ta ideaalselt pindade puhtuse iseloomustamiseks.

$\text{TiO}_2$  nanoosakesed on teaduses üha enam tähelepanu pälvinud ja seda tänu nende laialdastele kasutusvõimalustele.  $\text{TiO}_2$  on kasutusel näiteks fotokatalüüsis, päikesepatareides, gaasisensorites [1], optikas, värvides, kosmeetikas ning ka proteesides ja implantaatides [2]. Erinevate nanoosakeste sünteesiga on tegeletud juba kaua ning selleks on välja töödatud erinevaid viise, aga saadud osakeste puhastamisega veel väga palju tegeletud ei ole. Just oksiidi pinnal olevate hüdroksüülide loomus määrab pinna omadused; roostetamise, polümeeride külge hakkamise pinnale, katalüüsi ning adsorbeeritavuse võimalikkuse. [3]

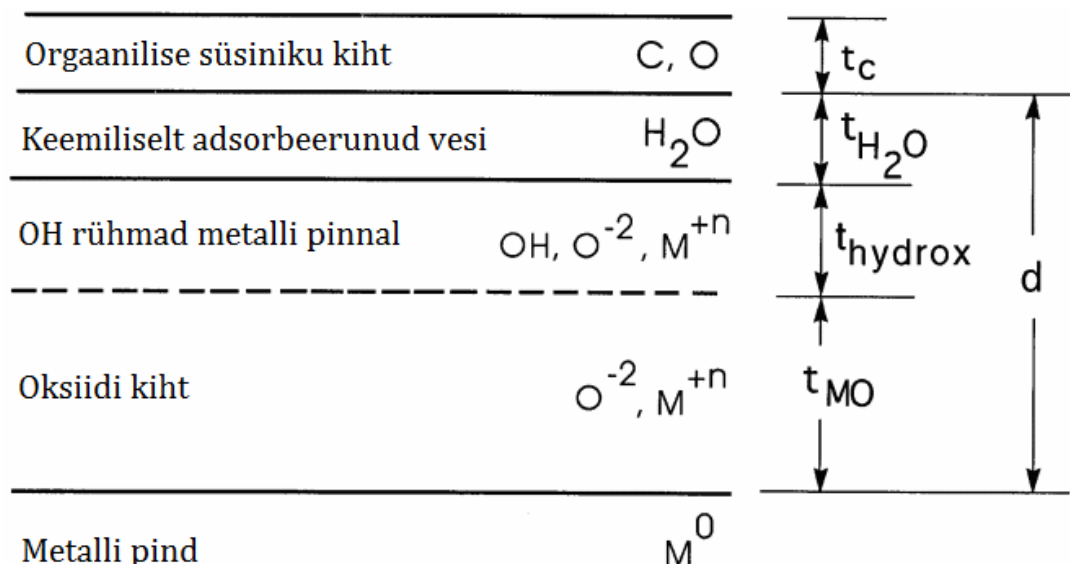
Erinevates rakendustes võib pinna saastatus mõjutada nanoosakeste funktsionaalsust, näiteks päikesepaneelide puhul on vaja adsorbeerida pinnale valgust neelav värvimolekul, mis ei oleks võimalik, kui pind on juba kaetud orgaaniliste ühenditega. Samuti võivad lubamatud lisandid segada gaasi sensorite tööd ning osutada mürgiseks kosmeetikas või implantaatide puhul.

Autori panus antud töös oli kilede valmistamine ning töötlemine, XPS mõõtmised, andmetöötlus ning tulemuste analüüs.

## 2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1 Oksiidi pinnakiht

Oksiidi pinnakihti on võimalik kujutada viisil, mis on näidatud joonisel 1.



Joonis 1. Oksiidi pinnakihi koostis [3]

Sool-geel materjalidest valmistatud oksiidide puhul on olukord veelgi keerulisem. Kuna metallorgaaniliste lähteainete puhul on reaktsiooni keskkonnas mitmeid orgaanilisi ühendeid (orgaaniline lahusti, ligandid, katalüsaatorid jne), on ka süsiniku ühendeid rohkem. Samuti ei pruugi reaktsioon lõpuni kulgeda ning osa alkoksü rühmi võib jääda hürdolüüsimate. [4]

### 2.2 Vurrkatmine

Vurrkatmine on laialdaselt kasutatav meetod, mida kasutatakse erineva kujuga objektide õhukese kilega katmiseks. Lahus kantakse pöörlevale substraadile, kus vedelik kandub tsentrifugaaljõu abil üle aluse. Keerlemise käigus kile paksus väheneb, kuni eraldusrõhu [ing. *disjoining pressure*] tulemusena saavutab kile ühtlase paksuse. Lõplik paksuse vähenemine on tingitud lahusti aurumisest. [5] Nendel tingimustel moodustub kile kiiresti ning tänu sellele on võimalik neid ka lihtsasti reprodutseerida, ilma et kile paksus oluliselt muutuks. [6]

D. Meyerhoferi töös [7] on põhjalikult kirjeldatud kilede moodustumise protsessi mõjutavaid tegureid. Leitakse, et kile paksus on hinnatav järgnevate valemite abil.

Tahke osa ruumala muutumise kiirust ühikulise pindala kohta kirjeldab valem:

$$\frac{dS}{dt} = -c \frac{1}{r} \frac{\partial(rq)}{\partial r} = -c \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu}, \quad (1)$$

kus  $S$  on tahke osa ruumala,  $t$  aeg,  $c$  tahke osa kontsentratsioon,  $r$  raadius,  $q$  kogu radiaalne vool ümbermõõdu ühiku kohta,  $\omega$  nurkkiirus,  $h$  vedeliku kihi paksus ja  $\nu$  kineetiline viskoossus.

Lahusti ruumala muutuse kiirust ühikulise pindala kohta kirjeldab valem:

$$\frac{dL}{dt} = -(1-c) \frac{2\omega^2 h^3}{3\nu} - e, \quad (2)$$

kus  $L$  on lahusti ruumala ühikulise pindala kohta,  $t$  aeg,  $c$  tahke osa kontsentratsioon,  $\omega$  nurkkiirus,  $h$  vedeliku kihi paksus,  $\nu$  kineetiline viskoossus ja  $e$  lahusti aurustumiskiirus.

Integreerides kaht eelnevat valemit üle radade algsest kihi paksusest punktini, kus  $L=0$ , jääb alles ainult tahke osa  $S$ . Seega on lõplik kile paksus on võrdne lõpliku tahke osa ruumalaga ühikulise pinna kohta ( $h_f = S_f$ ).

Leitakse, et viskoossus on kirjeldatav valemiga:

$$\nu = \nu_{\text{solvent}} + \nu_{\text{solids}} c^\gamma, \quad (3)$$

kus  $\nu_{\text{solvent}}$  on lahusti kineetiline viskoossus,  $\nu_{\text{solids}}$  tahke osa kineetiline viskoossus,  $c$  tahke osa kontsentratsioon ning  $\gamma$  tahke osa iseloomust sõltuv konstant.

Aurustumiskiirus jälgib sõltuvust:

$$e \propto f^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

kus  $e$  on aurustumiskiirus ja  $f$  pöörlemissagedus.

Seega saadakse mudel, mis võimaldab piisava täpsusega hinnata saadud kilede paksust:

$$h_f = S_f = c_0 h_{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{1}{3}} c_0 (1-c_0)^{-\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} \nu_0^{\frac{1}{3}} e^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

kus  $h_f$  on saadava kile paksus,  $S_f$  alles jäänud tahke osa ruumala pinnaühiku kohta,  $c_0$  tahke osa algkontsentratsioon,  $h_{\frac{1}{2}}$  pool algsest kile paksusest,  $\omega$  nurkkiirus,  $\nu_0$  lahuse algne kineetiline viskoossus ja  $e$  lahusti aurustumiskiirus.

Siit tuleneb, et kasutades viskoossemat vedelikku kile paksus suureneks, samas suuremat nurkkiirust kasutades on võimalik kile paksust vastavalt vähendada.

## 2.3 Erinevad puhastamise meetodid

### 2.3.1 Kuumutamine

Töös kasutatud nanoosakesed on sünteesitud sool-geel meetodil, kus reaktsiooni katalüüsimiseks on kasutatud para-tolueensulfoonhapet (inglise keelne lühend PTSA) ja reaktsiooni aeglustamiseks on kasutatud atsetüülatsiooni ning lahustina kasutatakse n-butanooli. PTSA ja atsetüülatooni keemispunktiks on 140 °C ning n-butanoolil 118 °C [8][9] Seega kuumutades objekte kõrgematel temperatuuril peaks toimuma orgaaniliste ainete aurustumine.

E. A. Gürel *et al* töös on uuritud PTSA baasil tehtud kilede karakteristikute muutumist

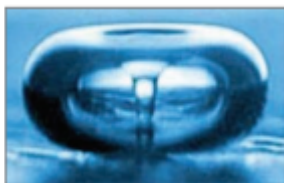
pürolüüsi käigus. Mass-spektromeertiat kasutades selgitati välja, et muutused hakkasid ilmnema 300 °C juures ning lagunemine saavutas maksimumi 375 °C juures.[10] Efekti ilmnemine alles kõrgemate temperatuuride juures võib tuleneda sellest, et orgaanilised ühendid võivad olla nanoosakeste pinnale füüsikaliselt ja/või keemiliselt adsorbeerunud. Samuti võivad olla need lõksustatud kile sisemusse. Seega võib nende lahkumine pinnalt olla takistatud ning efekt tuleb esile alles kõrgemate temperatuuride juures.

### 2.3.2 Pesemine ultrahelivannis

Ultraheliks loetakse helilaineid, mille sagedus on suurem kui 20 kHz. Traditsiooniline ultraheli puhastamise spekter jääb umbes 20 kHz ja 500 kHz vahemikku. Ultraheli puhastajaid kaustatakse erinevates rakendustes substraatide pindade puhastamiseks. Süsteemi üheks osaks on mahuti, kuhu lisatakse vedelik, näiteks vesilahus. [11]

Ultrahelivannis muundatakse elektrilised signaalid kõrge sagedusega vibratsioonideks, mis levivad läbi vedeliku puhastatava pinnani. Selle tulemusena tekib akustilise rõhu väli. Kui selle välja amplituud on piisav, tekib kavitatsioon. Kavitatsiooni tulemusena tekivad aurumullid, mis säilitatakse akustilise välja poolt. [11][12]

Kui kavitatsioon on tekkinud, võib kavitatsioonimull hakata võnkuma kahel erineval viisil. Esimesel puhul on tegu mittelineaarse võnkumisega, mis kestab läbi mitmete akustiliste lainete tsüklite. Seda kutsutakse stabiilseks kavitatsiooniks. Teisel juhul aga kasvavad mullid kiiresti ning lõhkevad äkiliselt ühes või mitmes akustilises tsüklis. Kui mull lõhkeb, täidab ümbritsev vedelik kiiresti tekkinud tühimiku, millega kaasneb intensiivne lööklaine, mis sobib ideaalselt substraadi pinna puhastamiseks. Pinnalähedaste mullide lõhkemise käigus lööb see substraadi pinnalt välja saasteaineid. [11]



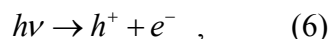
Joonis 2. Foto pinnalähedase mulli lõhkemise hetkest [11]

Antud meetodit on kasutatud ka E.McCafferty *et al* töös [3], kus ultrahelivannis pesemist on kasutatud süsinikust vabanemiseks. Objekte pesti 5 minuti jooksul atsetoonis.

### 2.3.3 UV-ga kiiritamine

Ultraviolettkiirguse võime lõhustada orgaanilisi molekule on teada juba pikalt, kuid selle efekti lähemalt uurimisega on tegeletud ainult viimased aastakümned.

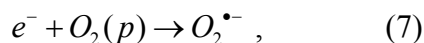
Eeldatavasti on antud töös orgaaniliste ainete lagunemisel just peamine osakaal  $\text{TiO}_2$  pinnal toimuvatel fotokatalüütilistel protsessidel. UV kiirgusega kiiritamise käigus ergastatakse valentssideme elektronid juhtivustsooni, mille tulemusena tekib valentssidemesse nn auk (valem 6):



kus on  $h\nu$  valguskvant ning  $h^+$  ja  $e^-$  lahkulöödud auk ning elektron. [13]

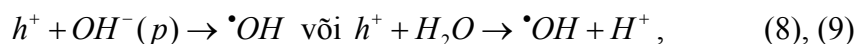
Tekkinud elektron-auk paarid võivad kas rekombineeruda või reageerida pinnale adsorbeerunud molekulidega. [14]

Joonisel 3 on ära toodud ergastamise järgselt lahku löödud elektronide ja aukude mõned võimalikud rajad. Fotoindutseeritud elektron võib liikuda kas adsorbeerunud orgaaniliste või mitteorgaaniliste lisandite suunas aga ka pooljuhi pinnale. Pooljuht võib oma pinnalt ära anda elektrone, mis redutseerivad pinnal olevat hapnikku (rada C, valem 7):



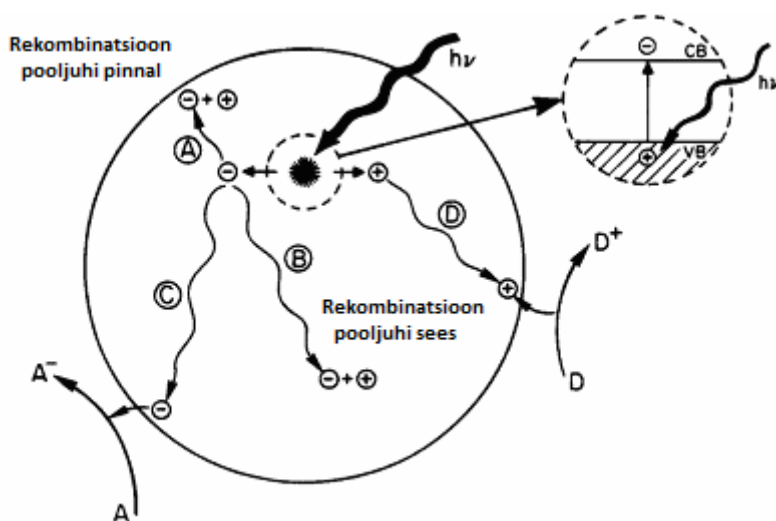
kus  $e^-$  on elektron,  $\text{O}_2(p)$  pinnal olev hapnik ning  $\text{O}_2^{\bullet-}$  superoksiidi ioon. [13]

Auk aga seevastu võib liikuda pinnale, kus ta võib kombineeruda doonorist pärit elektroniga, mille tulemusena toimub elektrondonoorsete molekulide oksüdeerimine (rada D, valemid 8 ja 9):



kus  $h^+$  on auk,  $\text{OH}^-(p)$  pinnal olev  $\text{OH}$ ,  $\bullet\text{OH}$  radikaal,  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbeerunud vesi ning  $\text{H}^+$  vesinik ioon. [13]

Sealjuures võib elektron-auk paaride rekombineerumine toimuda nii pooljuhi sees (rada B) kui ka pinnal (rada A), mille tulemusena vabaneb soojus. [15]



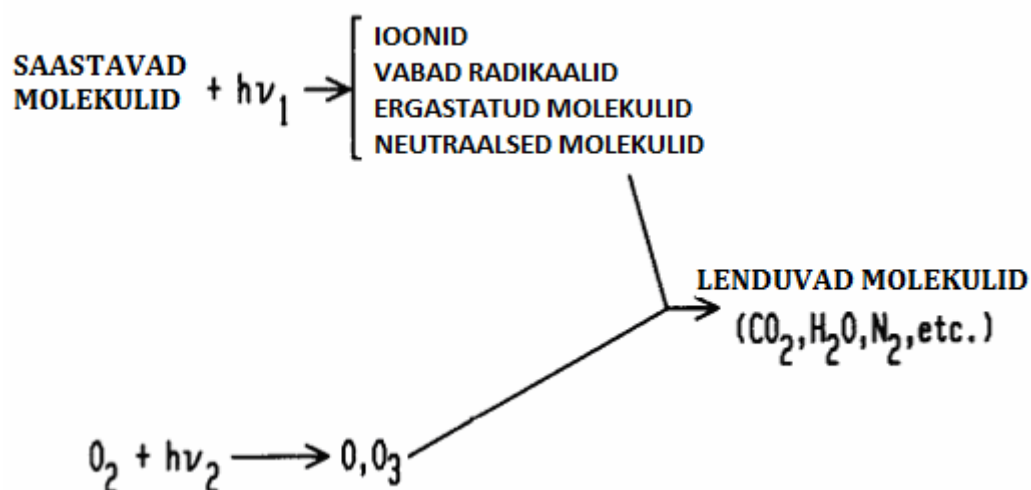
Joonis 3. Elektron-auk paaride käitumine pärast ergastamist [15]

Olenevalt täpsetest tingimustest omavad augud,  $\cdot OH$  radikaalid, superoksiidi ioon  $O_2^{\cdot -}$ ,  $H_2O_2$  ja  $O_2$  tähtsat rolli fotokatalüüsi mehhanismis. [16] Aromaatiliste saasteainete fotokatalüütiline vähendamine on tõhusam elektrone loovutavate ühendite jaoks, mis reageerivad  $OH^{\cdot}$  radikaaliga. [17] Superoksiid on efektiivne oksüdeerija ja reageerib neutraalsete molekulidega ning pinnale adsorbeeritud radikaalidega. Augud omakorda oksüdeerivad pinnale adsorbeerunud  $H_2O$ ,  $-OH$  ja titaaniumigrupid ( $>TiOH$ ) hüdroksüülradikaalideks. [18]

Sama nähtus tuleb esile ka teiste fotokatalüütiliste pooljuhtide pinnal. Näiteks M. A. Behnajady *et al* töös [19] on kirjeldatakse analoogiliselt UV kiirgusega kiiritatud ZnO fotokatalüütilisi omadusi.

UV kiirgusel on lisaks veel teisigi puhastavaid funktsioone. Näiteks K. Sugiyama *et al* töös on kasutatud süsiniku saastest vabanemiseks UV kiirguse ja osooni puhastamist. [20]

UV/osooni puhastamise efekt seisneb peamiselt fotosensitiivsetes oksüdeerimise protsessides, mis on kujutatud joonisel 4. Saastavad molekulid ergastatakse ning lahutatakse UV kiirguse neeldumisega. Üheagselt toodetakse monohapnikku ja osooni, kui 245,4 nm väiksema lainepikkusega UV kiirguse neeldumisel  $O_2$  lahku lüüakse. Monohapnikku toodetakse ka osooni lõhustamisel neelduva UV kiirguse ja pikemalainelise kiirguse toimel. Ergastatud saastavad molekulid ja nende eraldumisel tekkivad vabad radikaalid reageerivad monohapnikuga ning moodustavad lihtsaid lenduvaid molekule nagu näiteks  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ , jne. [21]



Joonis 4. Skemaatiline lihtsustus UV/osooni puhastamise protsessist [21]

Kuna fotokeemilisi reaktsioone kutsub esile ainult neeldunud valgus, on UV-kiirguse allika lainepikkus tähtis muutuja. Madalarõhuline elavhõbedalamp genereerib kaht huviorbiidis olevat lainepikkust, 184,9 nm ja 253,7 nm. Lainepikkus 184,9 nm neelatakse hapniku poolt, mille



tulemusena tekib osoon. Lainepikkus 253,7 nm osooni tekkele kaasa ei aita, kuid see neeldub süsivesinikes ning osoonis. Süsivesinikel on lai needumisriba, 200 nm - 300 nm, kuid just 253,7 nm juures on osoonis neeldumine maksimaalne. Seega mõlema lainepikkuse kasutamisel osooni pidevalt tekitatakse juurde ja lõhutakse. [21]

Kõige laialdasemalt kasutataksegi lühilainelise UV kiirguse allikana elavhõbedalampe. Madalarõhulised puhtas ränioksiidi kestad elavhõbedalambid töötavad toatemperatuuril, emiteerivad 90% lainepikkust 253,7 nm ning genereerivad piisavalt osooni efektiivseks pinnapuhastuseks. Umbes 5% emiteeruvast kiirgusest on 184,9 nm. Keskmise- ja kõrgrõhulistel UV-lampidel on tavaliselt palju kõrgem väljund lühilainelise UV vahemikus. Need lambid ühtlasi ka emiteerivad mitmeid lisa lainepikkusi, mis on väiksemad kui 253,7 nm, mis võivad parandada puhastamise tulemusi. Küll aga töötavad nad kõrgetel temperatuuridel, maksavad rohkem, ei ole nii turvalised ning omavad lühemat eluiga. Lisaks elavhõbeda lampidele kasutatakse ka mikrolainetel töötavaid elavhõbeda auru UV lampe. [21]

Antud töös kasutati madalrõhu elavhõbelampi, mis kiirgab ainult lainepikkust 253,7 nm, joon 184,9 juures on välja filtreeritud (nn. Ozone free lamp). [22]

## 2.4 Röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS)

Röntgenfotoelektronspektroskoopia võimaldab mõõta uuritava materjali pinna elemendilist koostist sügavusel 1-10 nm. Röntgenfotoelektronspektroskoopia töötab fotoefekti põhimõttel, kus ainele langev footon lööb selle pinnalt välja elektroni. Footoni energia kulub elektroni seoseenergia ja väljumistöö ületamiseks ning elektroni kineetiliseks energiaks. Katseobjekti kiiritatakse röntgenkiirgusega ning kui pealelangeva footoni energia on piisav, emiteeritakse elektron vaakumisse. Kasutades fikseeritud footoni energiat ning mõõtes emiteerunud fotoelektronide kineetilisi energiasid, on võimalik määrata elektronide seoseenergiad. Elektronide teele on paigutatud analüsaator, mille seintele rakendatud kõrgepinge tõttu jaotuvad erineva kineetilise energiaga elektronid erinevatele trajektooridele. tänu sellele annab väljund elektronide energiajaotuse kõvera (nn. RF-spektri) [23].

RF-spekter on graafik, kus x-teljel on detekteeritud elektronide seoseenergiad elektronvoltides ning y-teljel vastava energiaga mõõdetud elektronide arv. Graafiku kohalike maksimumide järgi on võimalik paika panna proovi pinna elemendiline koostis. Iseloomulikud piigid vastavad elementide elektronorbitaalidele (näiteks 1s, 2s, 2p, 3p jne).

Emiteerunud elektronide vaba tee pikkus normaalrõhul on väga lühike ning nende trajektoori ja energiat mõjutavad ka põrked gaasi molekulidega. Röntgenkiirgus on väga kergesti neelduv, seepärast kasutatakse eksperimentideks vaakumsüsteemi, milles rõhk jääb vahemikku  $10^{-9} - 10^{-11}$  mbar [23].

Elektronide vaba tee pikkus on määratud elektron-elektron ning elektron-footon vastastikmõjudega. Sealjuures, kui välja jätta erijuhud, mängib elektron-footon hajumine rolli ainult väga väikeste energiatega juures. Meid huvitavate energiavahemike puhul mängib elektronide vaba tee pikkuse määramisel rolli ainult elektron-elektron vastastikmõju. Elektron-elektron hajumise ristlõige  $\sigma$  on antud valemiga:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\hbar}{(\pi e a_0)^2} \frac{1}{q^2} \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right\}, \quad (10)$$

kus  $\hbar\mathbf{q}$  on impulsimomendi ülekand,  $\omega$  hajumisel ülekantav energia,  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  Bohri raadius ning  $\omega$  ruuminurk, millesse elektronid hajuvad. [24]

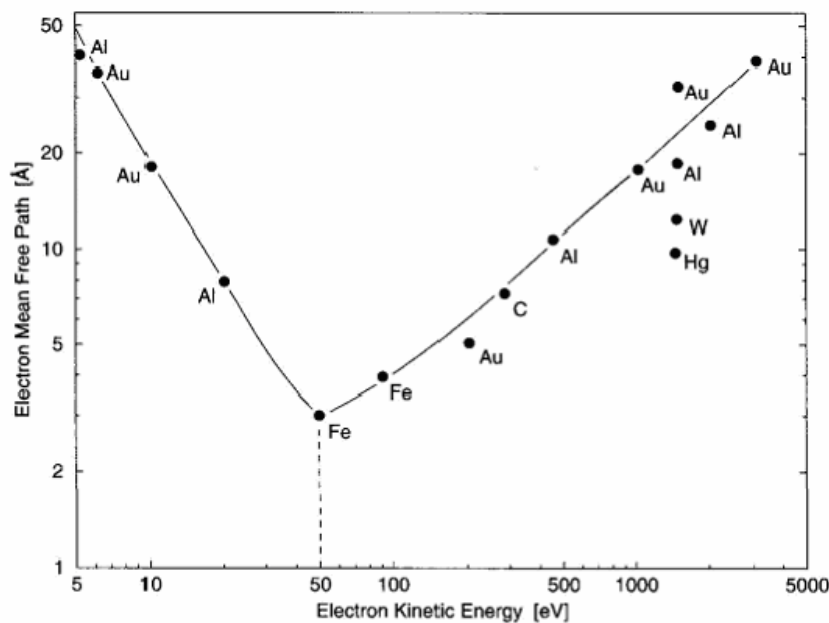
Elektronide keskmise vaba tee pikkus  $\lambda^{-1}$  saadakse integreerides valemit 10 üle kõigi ülekandeenergiatega ning impulsimomentide. Ilmneb, et  $\lambda^{-1}$  sõltub suuresti dielektrilisest funktsioonist  $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ , mis on iga materjali jaoks erinev. Siit järeldub, et elektronide keskmine vaba tee pikkus on igale ainele iseloomulik suurus. [24]

Elektron-elektron kaugus  $r_s$  on ligikaudu sama kõigi materjalide jaoks, seega saame vaba tee pikkust kirjeldada valemiga:

$$\lambda^{-1} \approx \sqrt{3} \frac{a_0 R}{E_{kin}} r_s^{\frac{3}{2}} \ln \left[ \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{E_{kin}}{R} r_s^2 \right], \quad (11),$$

kus  $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$  on Bohri raadius,  $R = 13.6 \text{ eV}$  ning  $r_s$  on mõõdetud ongströmid.

Seega on eksperimentaalselt näidatud, et peaaegu kõikide materjalide vaba tee pikkusel on sarnane sõltuvus energiast. Antud sõltuvus on „universaalse kõveraga” ära toodud joonisel 5. [24]



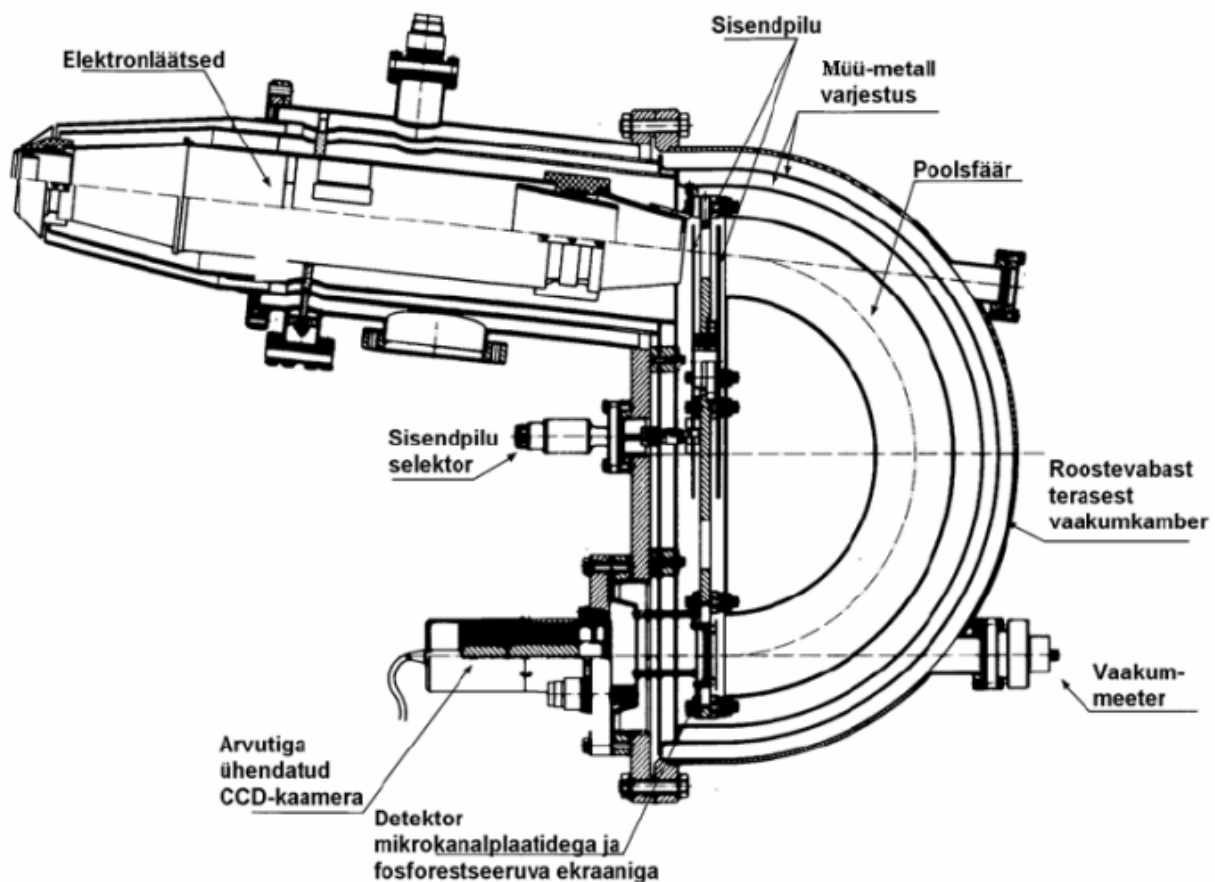
Joonis 5. Elektroni vaba tee pikkuse (Electron mean free path) sõltuvus tema kineetilisest energiast

(Electron Kinetic Energy) erinevate metallide puhul. Katseandmed ära toodud punktidega ja „universaalne” kõver joonega. [24]

### 3 APARATUUR

#### 3.1 Elektronspektromeeter Scienta SES 100

Elektronide energiajaotuse registreerimiseks kasutatakse elektronspektromeetrit Scienta SES 100, mis koosneb elektronläätsedest, energia analüsaatorist, elektronide detekteerimisest, kõrgepinge ning arvuti süsteemidest (joonis 6). [25]



Joonis 6. Ülevaade spektromeetri Scienta SES-100 elementidest. [23]

Elektronläätsede süsteem suunab proovilt emiteerunud energia analüsaatori sisendavale. Süsteem täidab kolme põhilist ülesannet:

- 1) Eraldada proovi ala energia analüsaatorist, luues sellega parema ligipääsatavuse proovile.
- 2) Fokuseerida fotoelektronpilt proovist energia analüsaatori sisendpilule. Muutes suurendust võimaldab see valida analüüsiks proovi erinevaid piirkondi.
- 3) Viia vastavusse elektronide algne kineetiline energia ja analüsaatori pääsuenergia. [25]

Energia analüsaator on instrumendi osa, kus toimub energia dispersioon. Kahele kontsentrilisele poolsfäärile on rakendatud erinevad pinged, mis tekitab nende vahele elektrostaatilise välja, kus

elektronid juhitakse oma algselt teelt kõrvale. Kuna iga elektroni trajektoori kõverusraadius oleneb tema kineetilisest energiast, saavutataksegi energia dispersioon.[25]

Detektor koosneb kahest mikrokanalplaadist (MCP) ning fluorestseeruvast ekraanist. Iga MCP paari läbinud elektron paljundatakse ca  $10^6$  korda ning kiirendatakse fosforekraanile, kus tekitatakse valgussähvastus. Need omakorda registreeritakse CCD kaameraga. [25] Edasi toimub signaalide töötlemine arvutisüsteemi abil. [23]

### **3.2 Kaheanoodiline röntgentoru XR3E2**

XR3E2 on kaheanoodiline röntgenkiirguse allikas, mida saab sobiva analüsaatoriga sidudes kasutada röntgenfotoelektronspektroskoopias (XPS). Selle anood on ühelt poolt kaetud alumiiniumi ning teiselt poolt magneesiumiga, mis võimaldab kasutada ergastusenergiana nii alumiiniumi kui ka magneesiumi  $K\alpha$  karakteristikku joont energiatega vastavalt 1486,6 eV (poollaiusega 830 meV) ja 1253,6 eV (poollaius 680 meV). [26]

Tooriumdioksiidiga kaetud hõõgniidist (katoode), mida hoitakse ligikaudselt maa potentsiaali juures, lastakse läbi elektrivool. Selle tulemusena emiteeruvad hõõgniidilt elektronid, mis kiirendatakse kõrgema potentsiaaliga anoodi suunas (kuni 15 kV). Suurel kiirusel anoodiga põrkuvad elektronid tekitavadki röntgenkiirguse emissiooni. Elektronide emissioon on kontrollitav hõõgniidist läbilastava voolutugevusega. [26]

Röntgenkiirguse allikas on kontrollitav programmiga Advantage T352/NT [manual], mis edastab juhtsignaalid fiiberoptilise ühenduse kaudu röntgentoru kontrollirile. Sealt saadakse omakorda tagasisidet röntgentoru parameetrite kohta. [23]

Mõõtmistel on röntgentoru optimeerimiseks kasutatud 300W võimsuse juures magneesiumi  $K\alpha$  karakteristikku joont. [26]

## **4 EKSPERIMENTAALNE OSA**

### **4.1 Katseobjektide valmistamine**

TiO<sub>2</sub> nanoosakesed on valmistatud sool-geel meetodil n-butanooli keskkonnas vastavalt E. Scolan *et al* tööle. [27] N-butanool eemaldati rotaatoraurutiga alandatud rõhul 70 °C juures. Saadud tahkis „lahustati” uuesti üles atsetoonis nii, et tahkise osakaal atsetoonist moodustas 10%. Sellisel viisil eemaldati enamus lenduvatest ühenditest (vesi, butanool, atsetüülratsetoon), kuid süsteemi jäi alles PTSA, mille aururõhk on liiga madal, et teda antud meetodil eemaldada.

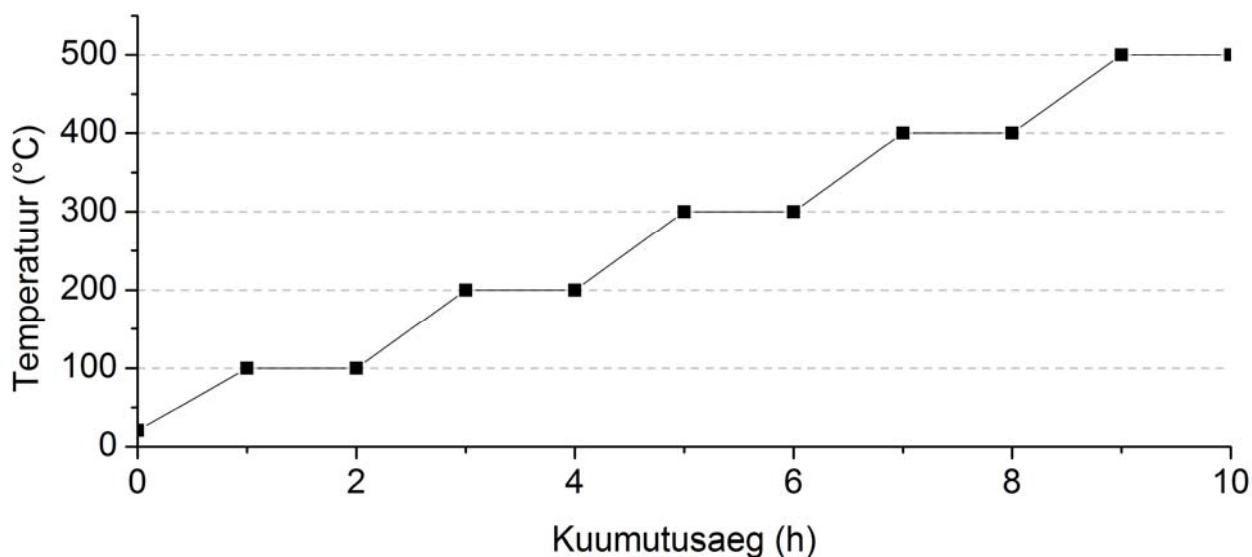
## 4.1.1 Seeria 1

### 4.1.1.1 Vurrkatmine

Aluseks lõigati räni monokristallist (orientatsioon 100) tükid mõõtmetega umbes 1 cm x 1 cm. Alus kinnitati vurrkatturi külge kahepoolse teibiga. Enne kile pealekandmist puhastati alus etanooliga pöörlemiskiirusel 5000 pööret/min. Kile kanti alusele pöörlemiskiirusel 3000 pööret/min kasutades ühekordset süstalt. Pöörlemiskiiruste muutmise vahepeal masin peatati ning enne pihustamist lasti masinal saavutada vajalik kiirus. Ühtlase paksusega kile saamiseks lasti masinal töötada umbes 1 minut pärast lahuse pealekandmist. Seejärel masin peatati ja objekt eemaldati vurrkatturilt pinsettidega. Antud meetodil valmistati 12 objekti.

### 4.1.1.2 Kuumutamine

Katseobjekte kuumutati ahjus, mis programmeeriti vastavalt joonisele 7. Objekt asetati ahju siis, kui ahi oli saavutanud vajaliku temperatuuri. Objekte kuumutati 100 °C sammuga temperatuuridel 100 °C – 500 °C. Igal temperatuuril asetati ahju kaks objekti, mida kuumutati 1 tund. Seejärel eemaldati need ahjust ning kuumutati ahi järgmisele temperatuurile. Sealjuures jäeti kaks objekti kuumutamistsessit täielikult välja. Pärast kuumutamist asetati objektid karpi, mis oli jaotatud kaheksaks omavahel seinaga eraldatud osaks. Igasse osasse paigutati ühel temperatuuri kuumutatud objektid ning vastav temperatuur märgiti karbi kaanele. Sealjuures mõõdeti pärast kuumutamistsessi kilede paksused ning kanti need tabelisse 1. Tabelid on ära toodud lisa 1.



Joonis 7. Objektide kuumutamistsessid. Y-teljel esitatud kuumutamistemperatuur Celsiuse kraadides, x-teljel esitatud aeg tundides.

#### **4.1.1.3 Pesemine ultrahelivannis**

Pooled katseobjektidest pesti ultrahelivannis – igal temperatuuril kuumutatud objektidest üks. Kõik objektid asetati ükshaaval keeduklaasi, millesse oli valatud deioniseeritud vesi. Keeduklaas asetati 10 minutiks ultrahelivanni. Pärast iga objekti pesu asetati objekt puhtale pinnale kuivama ja vahetati keeduklaasis olnud deioniseeritud vesi. Keeduklaasi põhja asetati uus objekt ning korrati protseduuri. Seejärel asetati iga objekt vastavalt oma kuumutamistemperatuurile eraldiseisvasse karpi eraldi lahtritesse. Kuumutamistemperatuurid märgiti taas karbi kaanele. Kuumutamata ja 100 °C juures kuumutatud objekti puhul pesi vesi maha kogu kile ning edaspidiseks uurimiseks sai kasutada ainult objekte, mis olid kuumutatud 200 °C, 300 °C, 400 °C ja 500 °C juures. Taaskord mõõdeti pärast protsessi kilede paksused ning kanti need tabelisse 2.

#### **4.1.2 Seeria 2**

##### **4.1.2.1 Vurrkatmine**

Katseobjektid valmistati sarnaselt punktis 4.1.1.1 kirjeldatule.

##### **4.1.2.2 UV-ga kiiritamine**

Seeria 2 objekte kiiritati UV kiirgusega 0, 5, 10, 20 ja 25 minutit ning uurimaks kiirguse pikaajalisemat toimet, kiiritati üht objektidest ka 60 minutit. Kiirguse intensiivsus oli 60 W/m<sup>2</sup> ning intensiivseima joone lainepikkus oli 254 nm. Kiiruse allikana kasutati madalarõhulist elavhõbedalampi. Eksperiment viidi läbi kliimakambris Memmert CTC 256. On leitud, et TiO<sub>2</sub> fotolatalüüsi efektiivsus on parim niiskusevahemikus 10-80% [28], seega valiti kiiritamise ajaks kambi õhuniiskus 70% ning temperatuur 30°C.

##### **4.1.2.3 Kuumutamine, UV-ga kiiritamine ja pesemine**

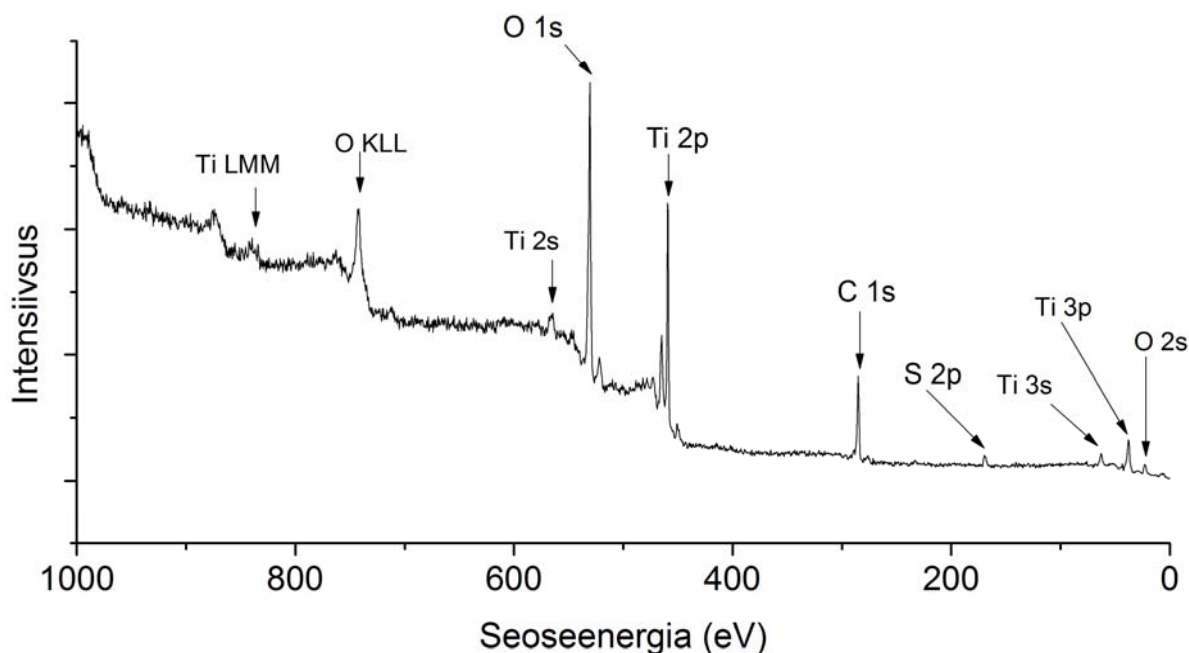
Et uurida kõigi süsinikust ja väävlisest vabanemise meetodite koosmõju, lisati seeriale ka üks objekt, mida kuumutati tund aega temperatuuril 200°C, seejärel kiiritati 60 minutit UV kiirgusega ning pesti 10 minutit ultrahelivannis.

#### **4.2 Fotoelektronspektrite mõõtmine**

Fotoelektronspektrite mõõtmine toimus Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi pinnafüüsika laboris. Eksperimendikamber oli varustatud elektronspektromeetriga Scienta SES 100 ning kaheanoodilise röntgentoruga XR3E2. Mõõtmised olid arvutiga juhitud ning mõõdetud spektrid salvestati automaatselt. Mõõtmiseks kasutati Mg K- $\alpha$  kiirgust footoni energiaga 1253.6 eV ning

röntgentoru võimsuseks seati 300 W. Pääsuenergiaks oli 200 eV. Spektromeetri pilu oli asendis 3, pilu laius 0,8 mm ja pikkus 14mm. Eksperimendikambri rõhk oli mõõtmiste ajal suurusjärgus  $10^{-10}$  mbar-i. Eelnimetatud suurused mõõtmiste käigus ei muutunud.

Kõigi objektide puhul mõõdeti ülevaatespekter (joonis 8) elektroni energiatega vahemikus 0-1000 eV sammuga 500 meV ning eraldi spektrid sammuga 100 meV titaani, hapniku, süsiniku ja väävli põhijoonte jaoks. Vastavalt signaali tugevusele otsustati, kas piisab ühekordsest signaali kogumisest või on vaja täpsema info saamiseks signaali kogumisaega pikendada.



Joonis 8. Ülevaatespekter, kus on ära toodud piikidele vastavad koostisosad.

### 4.3 Fotoelektronspektrite töötlemine

Spektrite töötlemiseks kasutati programmi CasaXPS. Tausta korrektseks kasutati „Tougaard” meetodit ning sünteetiliste joonte loomiseks Gaussi-Lorenzi hübriidset funktsiooni. Homogeensete katseobjektide puhul loetakse Tougaard tausta ühtlasi ka kõige täpsemaks. [29] Spektrite töötlemisel pöörati peamiselt tähelepanu joonealuste pindalade leidmisele. Selleks lahutati eksperimentaalsest kõverast „Tougaard” tüüpi taust. Andmed koondati Exceli tabelisse, kus need normeeriti.

Normeerimiseks kasutati R. Hesse artiklis [30] välja toodud läbilaskvusfunktsiooni:

$$T(E) = a_0 + a_1\varepsilon + a_2\varepsilon^2 + a_3\varepsilon^3 + a_4\varepsilon^4 + b_1E^{b_2}, \varepsilon = \frac{E - 1000\text{eV}}{1000\text{eV}}, \quad (12)$$

kus  $\varepsilon$ ,  $b_2$  ning  $a_0 - a_4$  on parameetrid ja  $E$  elemendile vastav kineetiline energia.

Vastavad parameetrid määratakse iga spektromeetri töörežiimi jaoks eraldi. Antud töös

kasutatakse S.Vigonski bakalaureusetöös [31] välja töötatud parameetreid töös kasutatava spektromeetri jaoks:

$$a_0 = 0.6032$$

$$a_1 = -0.6378$$

$$a_2 = -0.8845$$

$$a_3 = 0.0360$$

$$a_4 = 4.618$$

$$b_1 = 7043$$

$$b_1 = -1.615$$

Töös lähtuti asjaolust, et jagades tulemused läbi spektri läbilaskvusefunktsiooniga ning võttes arvesse füüsikalisi tegureid, peaksid joonte alused pindalad olema võrdelised elementide kontsentratsiooniga aines. [31]

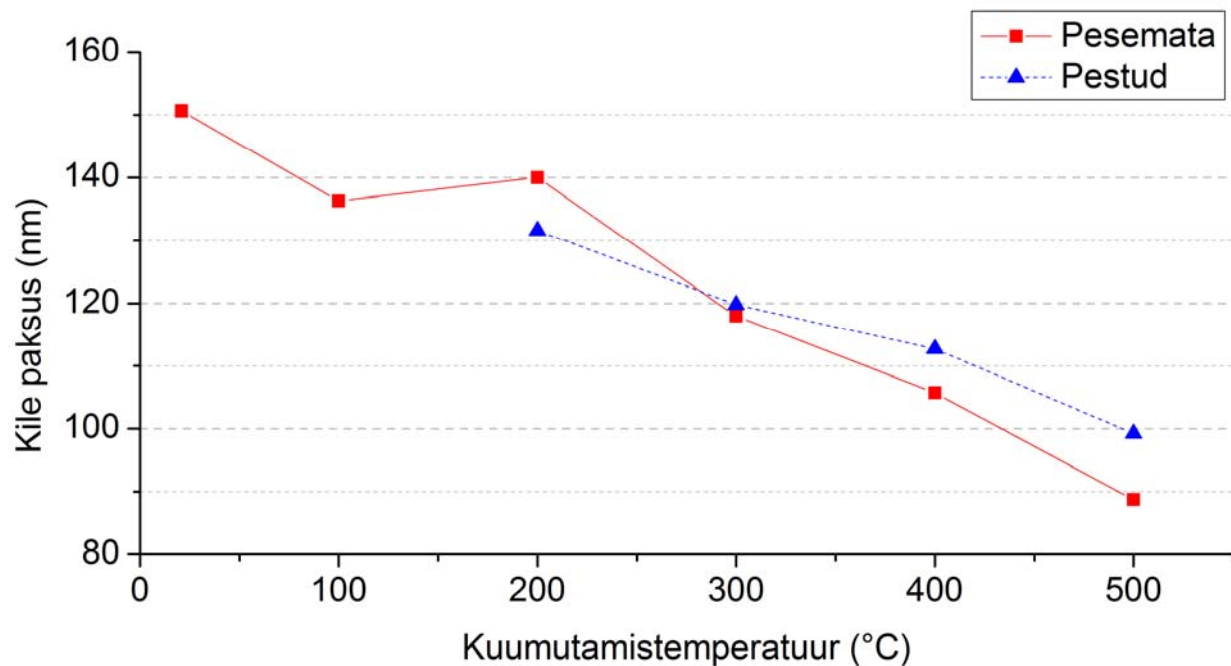
Normeeritud tulemuste põhjal leiti sisaldusprotsendid, mis kanti tabelitesse 3-6 ning joonistati välja graafikud, mis on ära toodud joonistel 10, 15, 17 ja 19, mis kirjeldavad mõne nanomeetri paksuses pinnakihi süsiniku ning väevli sisaldusprotsentide muutust.

## **5 ANDMETE ANALÜÜS**

### **5.1 Kilede paksused**

Töötlemise käigus kilede paksuste muutumine on ära toodud joonisel 9. Ilmneb, et kuumutamise käigus orgaanika eemaldudes, tõmbab ka kile kokku. Pesemise käigus kile paksus aga taas kasvab. Kuna tegu on suue eripinnaga materjaliga, siis paksuse kasv võib tuleneda kas süsiniku adsorbeerumisest pinnale või keemiselt adsorbeerunud vee kihi paksenemisest.



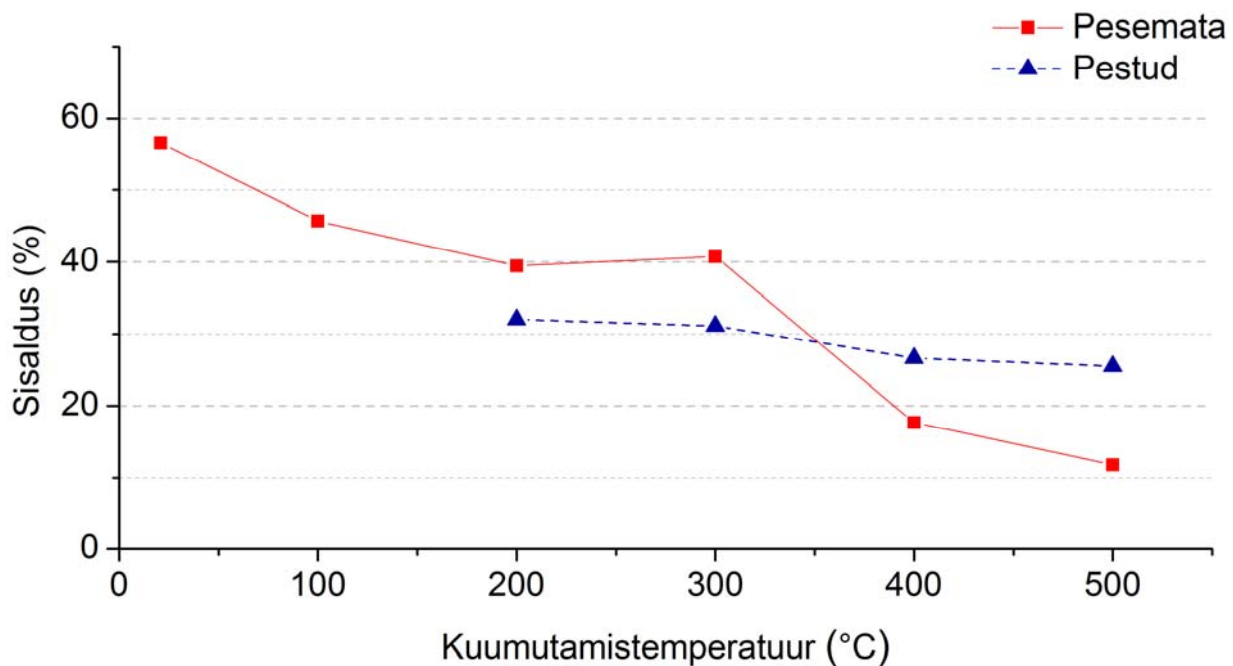


Joonis 9. TiO<sub>2</sub> kilede paksused vastavalt kuumutamistemperatuurile. Sinise joonega on lisatud objektid, mida lisaks pesti ultrahelivannis.

## 5.2 Süsiniku sisaldus

### 5.2.1 Kuumutatud ja ultrahelivannis pestud objektid

Vastavalt joonisel 10 esitatud graafikule on näha, et kuumutamise tulemusena väheneb süsiniku sisaldusprotsent proovi pinnakihis märkimisväärselt. Töötlemata objekti pinnakihis leidis süsinikku 57% ning 500°C juures kuumutatud objektile oli see langenud 12%-le. Täielikult süsinikust vabaneda siiski ei õnnestunud. On ka näha, et kuigi kuumutatud objektide ultrahelivannis pesemine andis süsinikust vabanemisel parema tulemuse 200°C juures, siis kõrgematel temperatuuridel jäi süsiniku sisaldusprotsent suhteliselt samale tasemele ning juba 400°C juures saime ainult kuumutamise parema tulemuse.

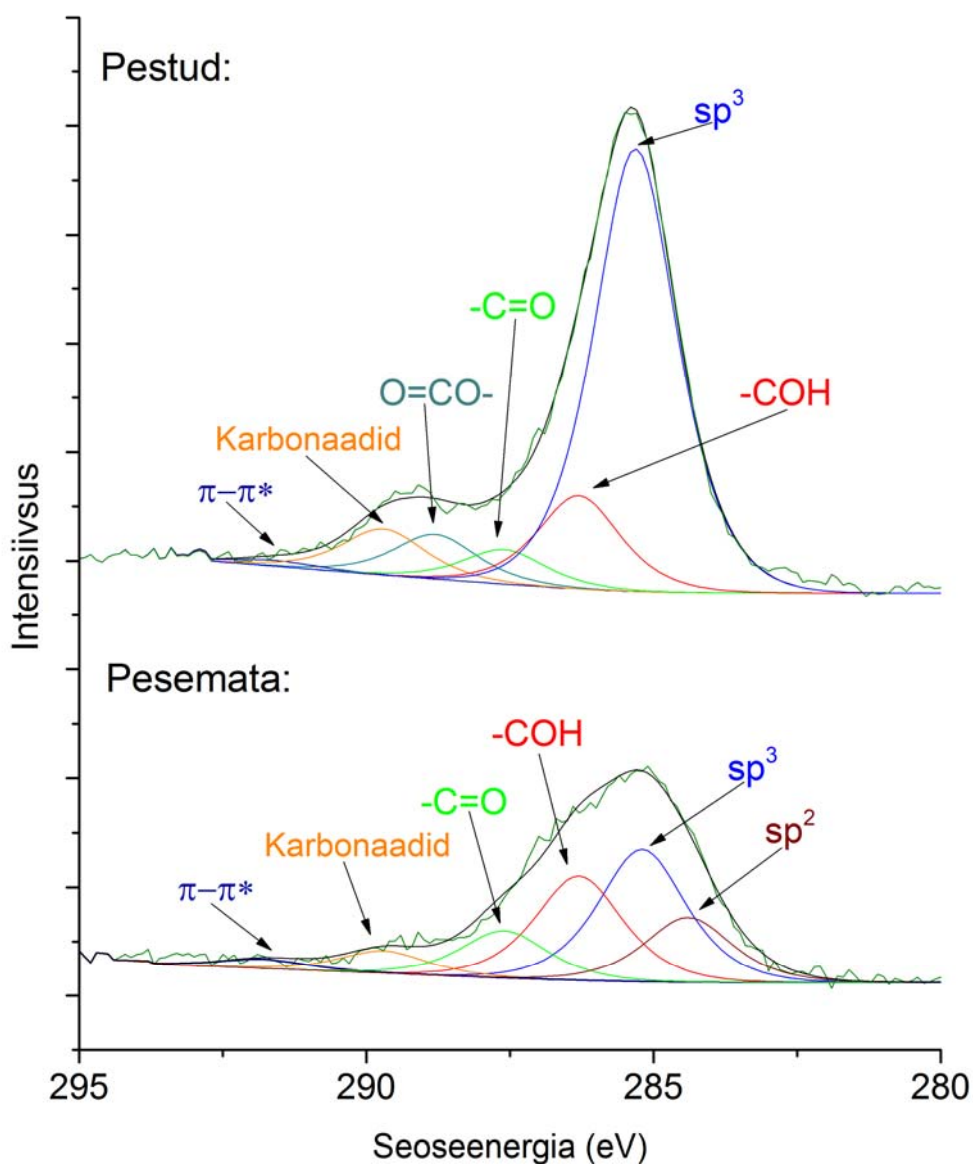


Joonis 10. Süsiniku sisaldusprotsent proovi pinnakihis vastavalt kuumutamistemperatuurile. Sinise joonega on lisatud objektid, mida lisaks pesti ultrahelivannis. Sisaldusprotsendid mõõdetud aatomprotsentides.

400°C ja 500°C juures kuumutatud ja lisaks pestud objektide süsiniku sisalduse suurenemine, võrreldes samadel temperatuuridel kuumutatud objektidega, on seletatav kahe võimaliku teooriaga.

Esiteks kuna fotoelektronspektroskoopia võimaldab mõõta ainult kile pindmist kihti kuni 10 nm, on võimalik, et kuumutamise käigus vabaneti ainult pindmisest süsinikust ning ultrahelivannis kile pesemine toob osa kile sisemuses peituvast süsinikust pinnale tagasi.

Teine hüpotees näeb ette, et kuna kile on suure eripinnaga materjal, siis kuigi kasutatakse deioniseeritud vett, sisaldab see siiski süsiniku ühendeid, mis pesemise käigus uuesti pinnale adsorbeeruvad. Vastuse välja selgitamiseks võrreldi nii pestud kui pesemata süsiniku piikide kujusid 400°C juures (joonis 11).

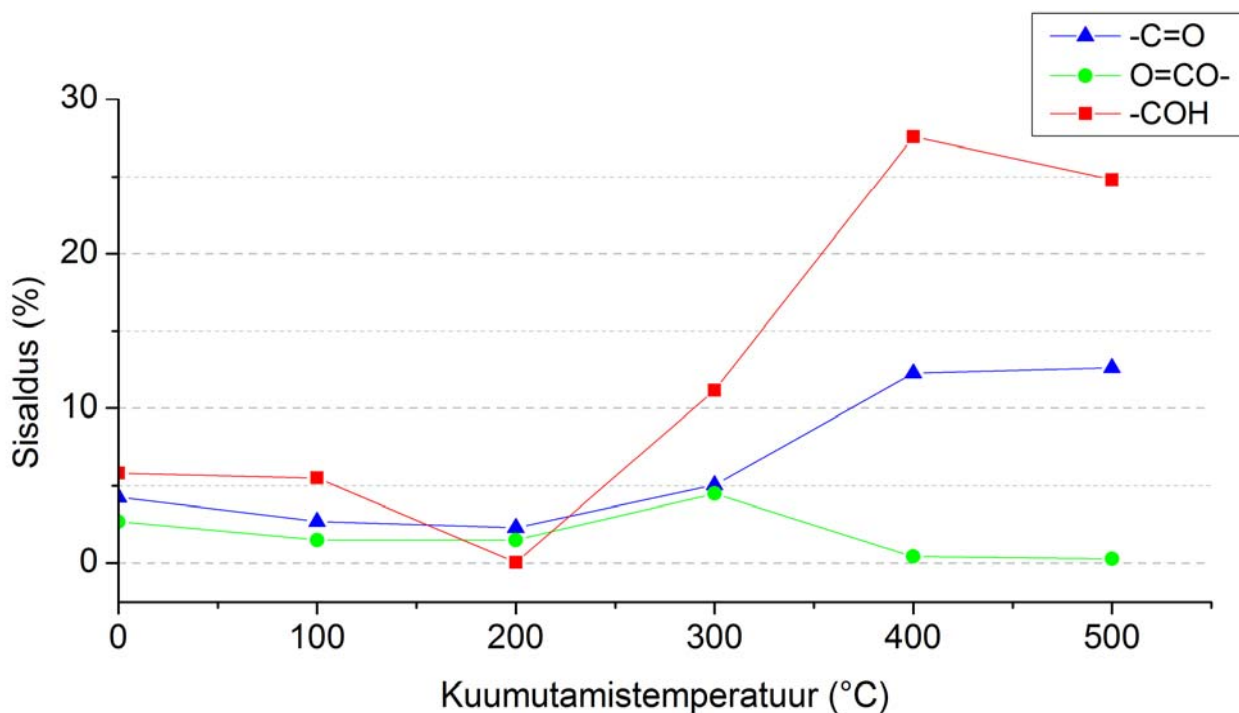


Joonis 11. Pesemata ja ultrahelivannis pestud objektide süsiniku piikide kujud 400°C juures.

Jooniselt 11 on näha, et sama temperatuuri juures kuumutatud pesemata ja pestud objektide süsiniku piikide kuju on erinev. Kui pesemise käigus oleks süsinikku kile sisemusest pinnale uhutud, oleks pidanud piigi kuju säilima. Kuju muutuse aga põhjendab ära eelnevalt välja pakutud teooria, et süsinik võis pinnale sattuda mujalt.

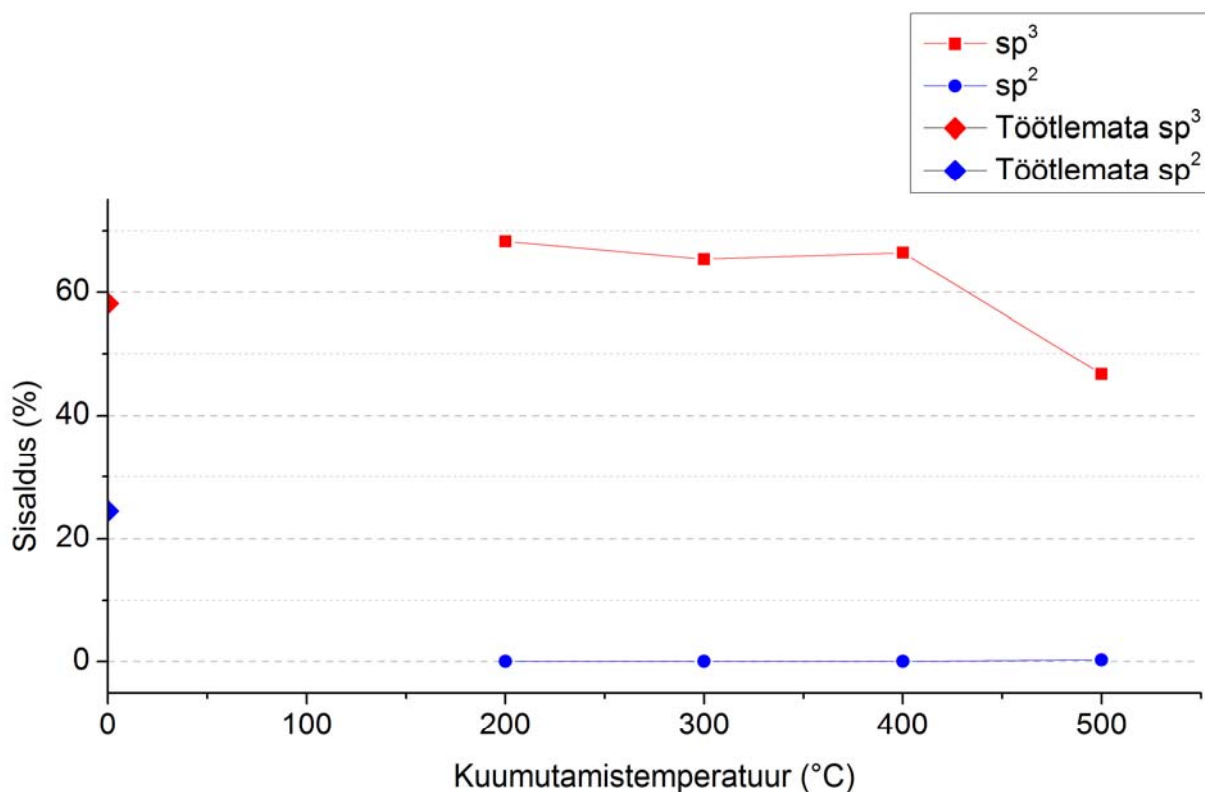
Joonisel on ära toodud ka süsiniku koostis. Süsiniku  $sp^3$  ja  $sp^2$  vastavalt  $285.5 \pm 0.3$  eV ja  $284.1 \pm 0.3$  eV juures [32], alkohol  $-COH$   $286.2 \pm 0.1$  eV, karbonüül  $-C=O$   $287.7 \pm 0.1$  eV, ester  $O=CO-$   $288.6 \pm 0.2$  eV [33], karbonaadid  $290 \pm 0.3$  eV ja  $\pi-\pi^*$  üleminekud  $291.5 \pm 0.3$  eV juures [32]. Analoogiliselt joonisele 11 analüüsiti süsiniku koostise joonealuseid pindalaseid kasutades koostise muutus vastavalt töötlemismeetodile. Sisaldusprotsendid on leitud süsinikuühendite

joonealuste pindalade ja kogu süsiniku joonealuse pindala suhtena. Tulemused on ära toodud joonistel 12, 13 ja 16.



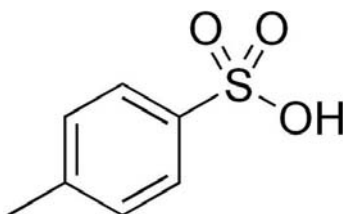
Joonis 12. Karbonüüli ( $\text{-C=O}$ ), estri ( $\text{O=CO-}$ ) ja alkoholi ( $\text{-COH}$ ) sisaldusprotsentide muutus sõltuvana kuumutamistemperatuurist

Joonisel 12 on 200 °C juures märgata järsku  $\text{-COH}$  sisalduse langust. Kuna nanoosakesed on valmistatud alkoholikeskkonnas, siis kuumutamise tulemusena see aurustub. Edasi toimub süsiniku oksüdeerumine ning OH rühmi tekib juurde.. Süsiniku oksüdeerumisel hakkavad tekkima ka uued karbonüülühendid.



Joonis 13. Ultrahelivannis pestud objektide süsiniku  $sp^3$  ja  $sp^2$  sisaldusprotsentide muutus sõltuvana kuumutamistemperatuurist

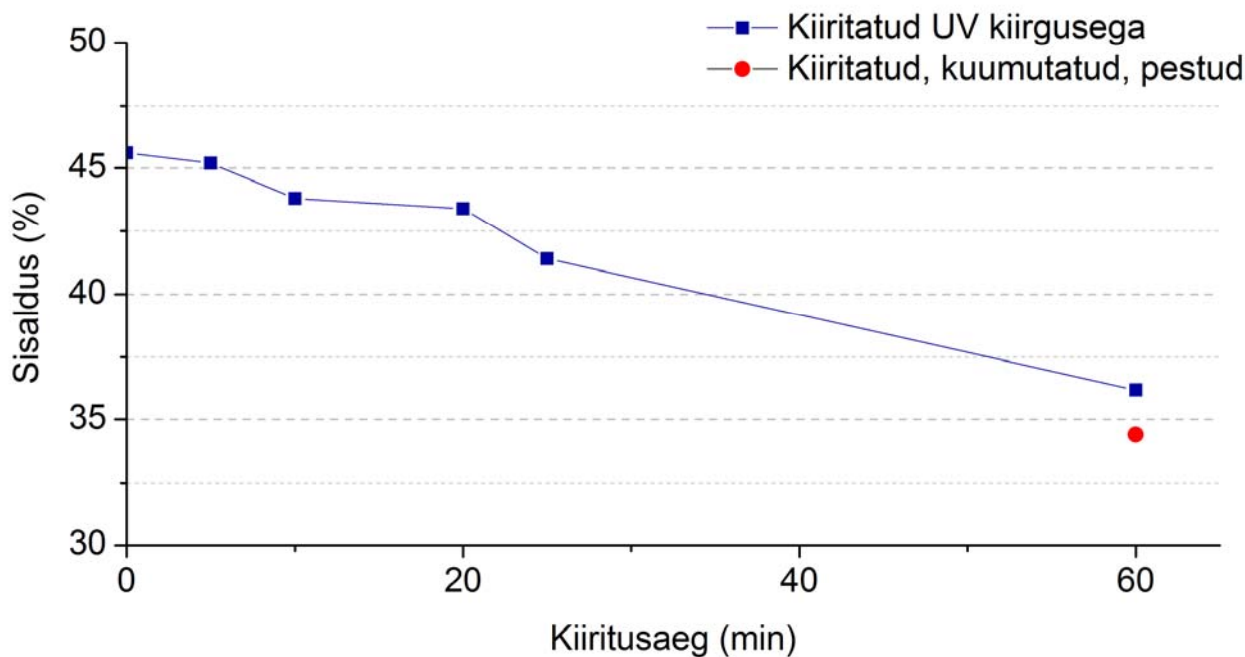
Joonisel 13 ilmneb, et kuumutatud ja pestud objektide puhul kaob  $sp^2$  süsinik täielikult. Vaadates PTSA molekuli lähemalt (joonis 14), on näha, et tegu on molekuliga, mis sisaldab  $sp^2$  süsinikku ning väävlit. Peatükis 5.3.1 on uuritud väävli sisaldusprotsendi käitumist pärast kuumutamist ning pesemist. Joonis 18 näitab, et pesemise käigus vabaneti väävlist täielikult. Seega on igati loogiline, et väävlist vabanemise käigus vabaneti ka süsiniku  $sp^2$  piigist.



Joonis 14. PTSA molekul [34]

## 5.2.2 UV-ga kiiritatud objektid

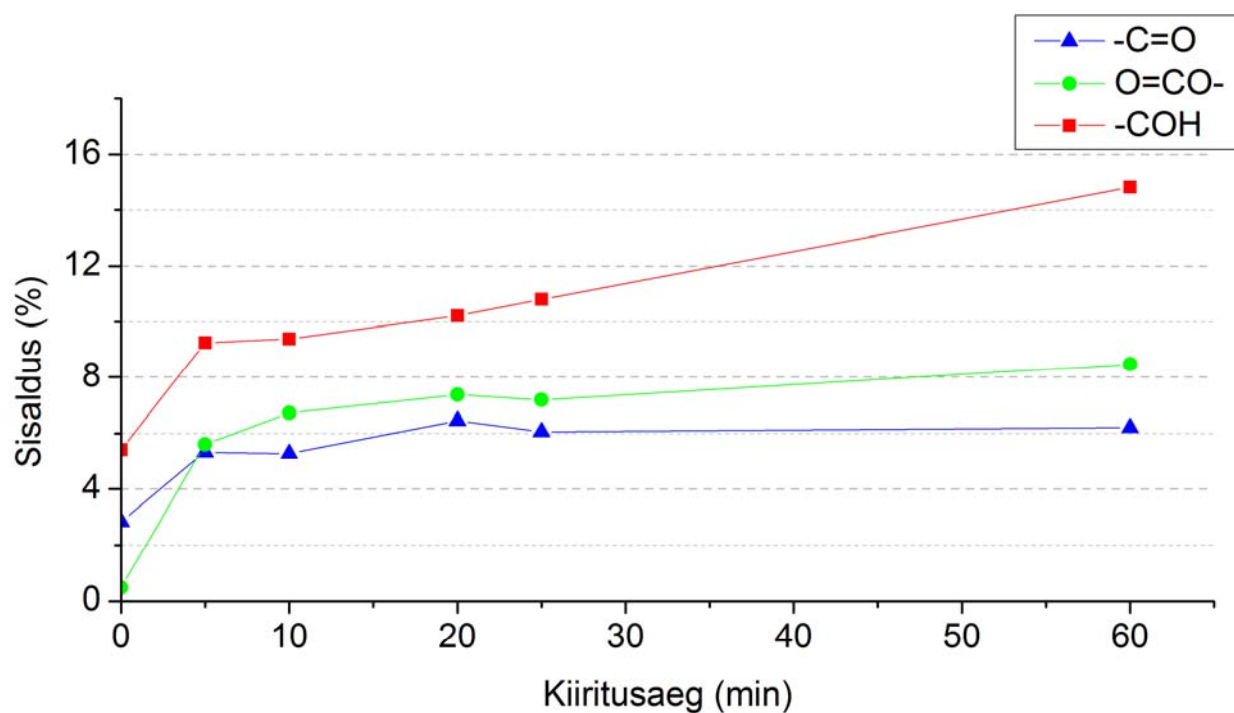
Joonis 15 näitab süsiniku sisaldusprotsendi käitumist vastavalt kiiritamise ajale. Kuigi süsiniku sisaldus proovi pinnal kiiritamisega väheneb, on muutus väiksem kui kuumutamise tulemusena.



Joonis 15. Süsiniku sisaldusprotsent proovi pinnakihis vastavalt UV kiirgusega kiiritamise ajale. Punase täpiga on ära märgitud objekt, mida kuumutati 200°C juures tund aega, kiiritati 60 min ning pesti ultrahelivannis 10 minutit. Sisaldusprotsendid mõõdetud aatomprotsentides.

Pöörates aga tähelepanu proovile, mida lisaks kiiritamisele ka kuumutati 200°C juures ning pesti ultrahelivannis, on näha, et võrreldes tulemust lihtsalt 200°C juures kuumutatud objekti, on sisaldusprotsent langenud.

Joonisel 16 on näha, et kiiritamise käigus hakkab süsinik oksüdeerima ning tekivad hapnikuühendid.

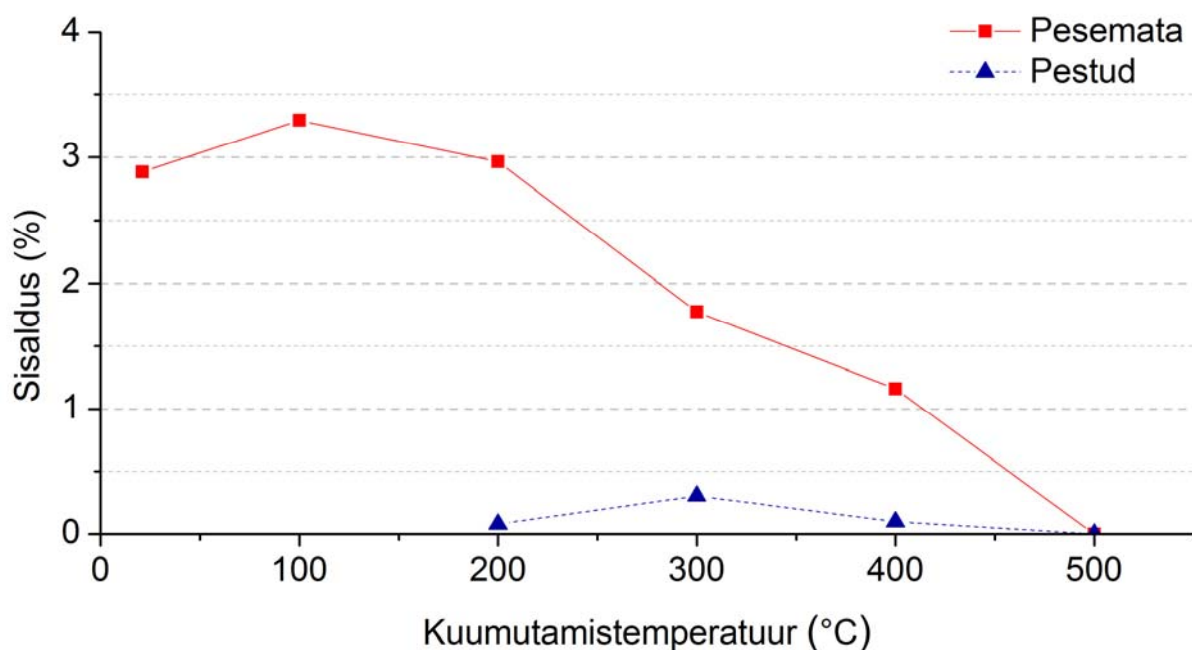


Joonis 16. Karbonüüli ( $\text{-C=O}$ ), estri ( $\text{O=CO-}$ ) ja alkoholi ( $\text{-COH}$ ) sisaldusprotsentide muutus sõltuvana kiiritamise asjast

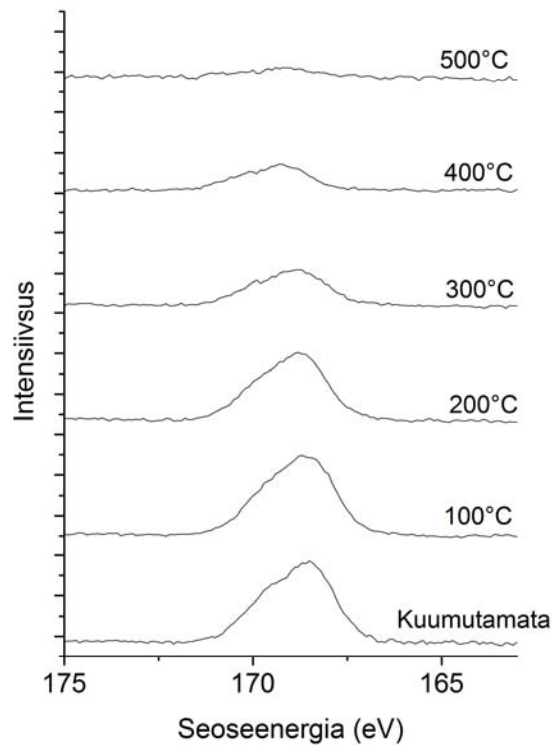
## 5.3 Väavli sisaldus

### 5.3.1 Kuumutatud ning ultrahelivannis pestud objektid

Joonistel 17 on näha väavli sisaldusprotsendi muutus vastavalt proovi töötlemisele. Ilmneb, et kuumutamise käigus väavli sisaldusprotsent väheneb ning kuumutadesdes objekti  $500^{\circ}\text{C}$  juures, on ka võimalik väävlist täielikult lahti saada. Sama efekt ilmneb ka ultrahelivannis pesemisel, kuid ei sõltu proovi varasemast kuumutamistemperatuurist. Joonisel 18 on ka näha, et efekt ilmneb ka spektrite visuaalsel jälgimisel.



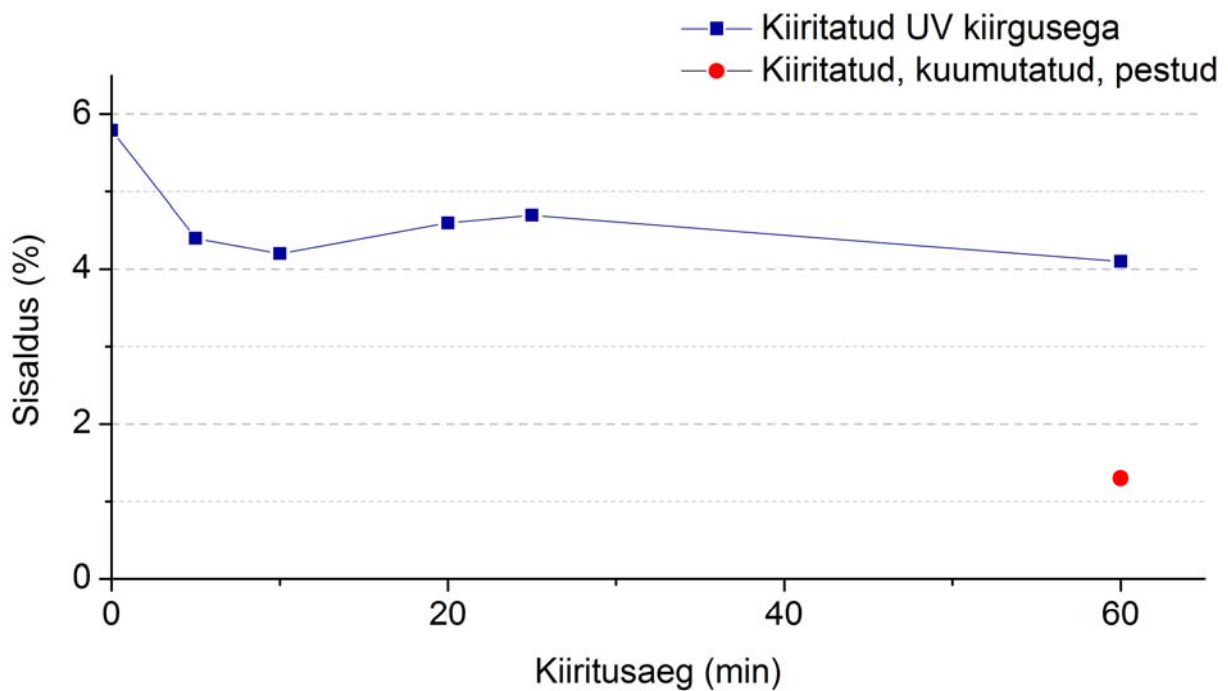
Joonis 17. Väavli sisaldusprotsent proovi pinnakihis vastavalt kuumutamistemperatuurile. Sinise joonega on lisatud objektid, mida lisaks pesti ultrahelivannis. Sisaldusprotsendid mõõdetud aatomprotsentides.



Joonis 18. Väävli fotojooned 0°C - 500°C, normeeritud kogumiste arvu järgi ja asetatud üksteise peale.

### 5.3.2 UV-ga kiiritatud objektid

Joonisel 19 näeme väävli sisaldusprotsendi muutust vastavalt kiiritamise ajale. On märgata küll väikest muutust, kuid proovi pinnal olevast väävlist lahti saada ei õnnestunud.



Joonis 19. Väävli sisaldusprotsent proovi pinnakihis vastavalt UV kiirgusega kiiritamise ajale.



Punase täpiga ära märgitud objekt, mida kiiritati 60 min, kuumutati 200°C juures tund aega ning pesti ultrahelivannis 10 minutit. Sisaldusprotsendid mõõdetud aatomprotsentides.

## 6 KOKKUVÕTE

Käesolevas töös uuriti erinevaid TiO<sub>2</sub> nanoosakeste puhastamismeetodeid ja nende efektiivsust. Selleks valmistati kaks seeriat katseobjekte. Esimesest seeriat töödeldi termiliselt (100°C - 500°C), misjärel pooled katseobjektidest pesti ultrahelivannis, ning teist seeriat kiiritati UV kiirgusega (5 – 60 min). Seejärel mõõdeti kilede XPS spektrid ning pöörati tähelepanu peamiselt süsiniku ja väävlis kontsentratsioonide muutusele TiO<sub>2</sub> nanoosakeste kilede pindadel.

Saadud tulemustest selgus, et väävlis vabanemiseks on kõige efektiivsem meetod kuumutatud objektide ultrahelivannis pesemine. Pesemise käigus õnnestus vabaneda kogu objekti pinnal olevast väävlis, olenemata kuumutamistemperatuurist. Süsiniku puhul aga oli ultrahelivannis pesemise efekt vastupidine. Pesemise käigus süsiniku kontsentratsioon pinnal tõusis. Uurides süsiniku fotojoonte kujusid ja koostist, selgus, et pesemise käigus adsorbeerus veest süsinikku uuesti kile pinnale.

Jõuti järeldusele, et parim viis TiO<sub>2</sub> nanoosakeste puhastamiseks on kuumutamine. Pärast objektide 500°C juures kuumutamist õnnestus vabaneda kogu pinnal olevast väävlis ning vähendada süsiniku pinnakontsentratsiooni märkimisväärselt.

UV-kiirgusega objektide töötlemisel täheldati positiivset muutust süsiniku ja väävlis kontsentratsioonides, kuid võrreldes teiste uuritud meetoditega, jäid efektid väikseks. Siiski ilmnes selge sõltuvus kiiritamisaja ning orgaaniliste ühendite sisalduse vahel. Seega tegemaks lõplikke järeldusi antud meetodi kohta, tuleks veelgi suurendada objektide kiiritamise aega.

Samuti võiks läbi viia katseid kõrgemate kuumutamistemperatuuride juures, et näha kas ja millal õnnestuks ainult kuumutamise käigus täielikult vabaneda TiO<sub>2</sub> nanoosakeste pinnal olevast süsinikust.

## 7 SUMMARY

### Cleaning methods for titanium dioxide

Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is a material of great interest in many fields, for example photocatalysis, solar cell devices, gas sensors, optics, cosmetics, prostheses and implants. Thus the nature of surface hydroxyls on oxide films is important in a number of surface phenomena, such as corrosion, the adhesion of polymers, catalysis and adsorption, the importance of ligand free films is pointed out.

In this thesis different methods of cleaning titanium dioxide films have been investigated. Two series of films have been prepared by sol-gel process and spin coating on silica monocrystal substrates.

The first set of films was heated for 1 hour on temperatures  $100^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  with a step of  $100^\circ\text{C}$ . Two objects were put in the oven at each temperature, one of those objects was later ultrasonically cleaned, which involved treatment for 10 min in deionized water. The second set of films was irradiated with ultraviolet light from 5 min up to 60 min. UV maximum wavelength was 254 nm.

After the cleaning procedures the surfaces of both sets of thin film were analysed using x-ray photoelectron spectroscopy.

Although it was shown that ultrasonic cleaning is an extremely efficient way to get rid of sulfur, it was also shown that after ultrasonic cleaning the level of carbon on the surface had risen. Therefore the best way to get rid of surface adsorbed carbon and sulfur containing molecules is by heating the film. Heating the films for 1 hour at  $500^\circ\text{C}$  gets rid of all the sulfur on the surface and helps to decrease carbon levels dramatically. While the effects can also be seen with UV cleaning, the changes in carbon and sulfur levels are quite small compared the results of heating.

## 8 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] X.-Q. Gong and A. Selloni, "Reactivity of anatase TiO(2) nanoparticles: the role of the minority (001) surface.," *The journal of physical chemistry. B*, vol. 109, no. 42, pp. 19560–2, Oct. 2005.
- [2] T. Kotsokechagia, F. Cellesi, a Thomas, M. Niederberger, and N. Tirelli, "Preparation of ligand-free TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles through a nonaqueous process and their surface functionalization.," *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, vol. 24, no. 13, pp. 6988–97, Jun. 2008.
- [3] E. Mcca and J. P. Wightman, "Determination of the Concentration of Surface Hydroxyl Groups on Metal Oxide Films by a Quantitative XPS Method," vol. 564, no. March, pp. 549–564, 1998.
- [4] Â. Jose, Â. Velasco, F. Rubio, J. Rubio, and J. L. Oteo, "DSC and FT-IR analysis of the drying process of titanium alkoxide derived precipitates," vol. 326, pp. 91–97, 1999.
- [5] D. B. Hall, P. Underhill, and J. M. Torkelson, "Spin Coating," vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [6] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk," *Journal of Applied Physics*, vol. 29, no. 5, p. 858, 1958.
- [7] D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," *Journal of Applied Physics*, vol. 49, no. 7, p. 3993, 1978.
- [8] Chemical book andmebaas, [http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1771154.html](http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1771154.html)
- [9] Chemicalland21 andmebaas, <http://www.chemicalland21.com/petrochemical/n-butanol.html>
- [10] E. A. Gürel, L. Toppare, and J. Hacaloglu, "Direct pyrolysis mass spectrometry to investigate the effects of dopants on characteristics of polypyrrole and its copolymers," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, no. 2, pp. 1133–1138, Jun. 2012.
- [11] L. Azar, "Cavitation in Ultrasonic Cleaning and Cell Disruption," 2009.
- [12] J. L. Bernou, F. Dufau, I Geahel, J. Hache, "Ultrasonic cleaning device and cleaning process" 1989.
- [13] Y. Ohko, D. A. Tryk, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Autoxidation of Acetaldehyde Initiated by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under Weak UV Illumination," vol. 5639, no. 97, pp. 2699–2704, 1998.
- [14] B. Rad, "ENHANCEMENT OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES BY SILVER DOPING : PHOTODEPOSITION VERSUS LIQUID IMPREGNATION METHODS," vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2008.
- [15] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," pp. 735–758, 1995.
- [16] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis," vol. 1, no. March, pp. 1–21, 2000.

- [17] O. Carp, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [18] U. Joost, R. Pärna, M. Lembinen, K. Utt, I. Kink, M. Visnapuu, and V. Kisand, "Heat treatment and substrate dependant properties of titania thin films with high copper loading," *Physica Status Solidi (a)*, p. n/a–n/a, Feb. 2013.
- [19] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, and R. Hamzavi, "Kinetic study on photocatalytic degradation of C . I . Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst," vol. 133, pp. 226–232, 2006.
- [20] K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, "Dependence of indium–tin–oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 1, p. 295, 2000.
- [21] J. R. Vig, "UV/ozone cleaning of surfaces," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 3, no. 3, p. 1027, May 1985.
- [22] OSRAM Technical Data,  
[http://www.osram.at/global/pdf/Professional/Display\\_Optic/Display\\_Optic\\_NEU/UV/108T002GB\\_PI\\_Puritec\\_HNS\\_0609.pdf](http://www.osram.at/global/pdf/Professional/Display_Optic/Display_Optic_NEU/UV/108T002GB_PI_Puritec_HNS_0609.pdf).
- [23] K. Kooser, "Eksperimentaalfüüsika magistrikursus: elektronspektromeetria praktikum," 2007.
- [24] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*. 2003.
- [25] "An introduction to the SES-100 analyser," *Gammadata Scienta AB*.
- [26] "Twin Anode X-ray Source XR3E2 Operating manual."
- [27] E. Scolan and Clement Sanchez, "Synthesis and Characterization of Surface-Protected Nanocrystalline Titania Particles," 1998.
- [28] E. W. Knight, "Titanium Dioxide :," no. 4, pp. 1999–2002, 2001.
- [29] A. Matrix, R. Sensitivity, and X. P. Spectroscopy, "Average Matrix Relative Sensitivity Factors ( AMRSFs ) for X-ray Photoelectron Spectroscopy ( XPS )," vol. 1, pp. 1–10, 2006.
- [30] R. Hesse, P. Streubel, and R. Szargan, "Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004," *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, no. 7, pp. 589–607, Jul. 2005.
- [31] S. Vigonski, "Elektronspektromeetri läbilaskvuse funktsiooni määramine Sisukord," 2009.
- [32] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, a. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, May 2008.
- [33] B. P. Payne, M. C. Biesinger, and N. S. McIntyre, "X-ray photoelectron spectroscopy studies of reactions on chromium metal and chromium oxide surfaces," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 184, no. 1–2, pp. 29–37, Feb. 2011.
- [34] Chemistry About and mebaas, <http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---T/p-Toluenesulfonic-Acid.htm>.

## 9 LISAD

Tabel 1. Kilede paksused pärast kuumutamist

Kuumutamistemperatuur (°C)	21	100	200	300	400	500
Kile paksus (nm)	150.6	136.3	140	118	105.7	88.7

Tabel 2. Kilede paksused pärast kuumutamist ja pesemist

Kuumutamistemperatuur (°C)	200	300	400	500
Kile paksus (nm)	131.6	119.8	112.7	99.2

Tabel 3. Kuumutatud objektide pinna elemendiline koostis

	Kuumutamata	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Titaan	2,8%	5,2 %	7,5%	7,3%	9,8%	13,5%
Hapnik	37,7%	45,8%	50,1%	50,2%	71,3%	74,7%
Süsnik	56,6 %	45,7%	39,4%	40,7%	17,7%	11,7%
Väävel	2,9%	3,3%	3,0%	1,8%	1,2%	0%

Tabel 4. Kuumutatud ja pestud objektide pinna elemendiline koostis

	200°C	300°C	400°C	500°C
Titaan	9,2%	9,4%	13,0%	10,6%
Hapnik	58,7%	59,1%	60,3%	63,6%
Süsinik	32,0%	31,2%	26,6%	25,5%
Väävel	0,1%	0,3%	0,1%	0,0%

Tabel 5. UV-ga kiiritatud objektide pinna elemendiline koostis

	Töötlemata	5 min	10 min	20 min	25 min	60 min
Titaan	25,9%	25,8%	27,2%	26,4%	28,4%	36,2%
Hapnik	22,7%	24,5%	24,9%	25,6%	25,5%	27,7%
Süsinik	45,6%	45,2%	43,8%	43,4%	41,4%	36,2%
Väävel	5,8%	4,4%	4,2%	4,6%	4,7%	4,1%

Tabel 6. 200°C juures kuumutatud, 60 min kiiritatud ja pestud objekti elemendiline koostis

Titaan	36,4%
Hapnik	28,0%
Süsinik	34,4%
Väävel	1,3%

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks**

Mina, Anu Saarva

(sünnikuupäev: 16.08.1990 )

1. Annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Titaandioksiidi nanoosakeste puhastamine”, mille juhendajad on Urmas Joost, Meeri Visnapuu ja Vambola Kisand, reprodutseerimiseks ainult säilitamise, sealhulgas digitaalarhiivis DSpace säilitamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni. Lõputöö avaldamine ei ole lubatud.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud reprodutseerimise õigus jääb alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 24.06.2013